

**СКОРОДУМОВА О.Б.**, канд.техн.наук,  
**ГОРОДНИЧЕВА И.В.**, аспирант,  
**КАЧОМАНОВА М.П.**, студент,  
**ГОНЧАРЕНКО Я.Н.**, канд.техн.наук, НТУ “ХПИ”

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

Досліджено вплив виду, дисперсності та морфології кремнеземистого наповнювача із „золь-гель” передісторією на фізико-механічні властивості композиційних стоматологічних матеріалів. Показано вплив ступеню наповнення композита керамічним порошком на зміну властивостей композитів. Встановлено, що оптимальною формою часток наповнювача є уламкова та волокниста. Використання модифікаторів підвищує властивості композитів втричі.

It is investigated the influence of the form, dispersity and morphology of filler with “sol-gel” prehistory on physical-mechanical properties of compositional stomatological materials. It is shown the influence of degree of filling the composite by ceramic filler on change of composite properties. It is established that optimal shape of filler particles is clastic and fibrous one. Using the modifiers guarantees increasing the properties to three times.

Соединение полимеров с наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Хотя традиционно особое внимание уделяют влиянию наполнителей на механическую прочность (что привело к распространенному их распределению на усиливающие или армирующие и неусиливающие или инертные), наполнители способны оказывать много других эффектов, которые обуславливают высокую эффективность их использования: снижение текучести и объемных термических или химических усадок, улучшение формуемости и формоустойчивости, снижение горючести, повышение фрикционных или антифрикционных, электрических, теплофизических и других характеристик. В редких случаях наполнители играют роль только заполнителей объема, которые вводятся для снижения стоимости материала или уменьшения объема используемого полимера.

Наполнителями для производства полимерных композиционных материалов могут служить практически все существующие в природе и созданные человеком материалы, в том числе сами полимеры, после придания им определенной формы или размеров – в виде сфер, порошков, с нерегулярной формой частиц, чешуек, лент, волокон, и т.п., распределенных различным образом и в разных соотношениях в полимерной матрице.

Введение керамического наполнителя в полимерную массу приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств получаемых композиционных материалов, что обусловлено изменением подвижности макромолекул в граничных слоях, различными видами

взаимодействия полимеров с поверхностью наполнителя, а также влиянием наполнителей на химическое строение и структуру полимеров [1]. Поэтому выбор наполнителя, размера его частиц и соотношения наполнителя и полимерной матрицы существенно важен, так как он определяет в конечном итоге физические показатели композиционных материалов, такие как гибкость, модуль эластичности, твердость, усадку, водопоглощение, термическое расширение, которые оказывают непосредственное влияние на клинические показатели композитов.

В качестве наполнителей стоматологических композиционных масс обычно используются следующие вещества: бариевое стекло, кварц, фарфоровая мука, диоксид кремния и другие.

В зависимости от размера частиц наполнителя композиционные материалы подразделяются на 3 группы [2]:

- макрофилированные композиты (размер частиц от 2 до 30 мкм)
- микрофилированные композиты (размер частиц от 0,007 до 0,04 мкм)
- гибридные композиты (размер частиц от 0,5 до 1,5 мкм)

Каждой группе композиционных материалов присущи свои достоинства и недостатки.

Высокая эстетичность, хорошие адгезионные свойства и высокие физические показатели первых макрофилированных композитов по сравнению с традиционно применяемыми пломбирочными материалами сделали их конкурентно способными на рынке стоматологических материалов. Однако в ходе клинических испытаний было выявлено, что макрофилированные композиционные материалы имеют ряд существенных недостатков: они плохо поддаются полировке и со временем меняются в цвете.

Введение высокодисперсных частиц неорганического наполнителя сферической формы существенно повышает качество стоматологических материалов, названных микрофилами. Пломбы из микрофилированных композитов характеризуются гладкой поверхностью, легко поддаются полировке, цветоустойчивы и эстетичны. Однако повышенная истираемость материалов с большим и малым размером частиц наполнителя создает ряд трудностей при их клиническом использовании.

Гибридные композиты с размером частиц, занимающим промежуточное значение между микрофилами и макрофилами, характеризуются большей износостойкостью и большим коэффициентом эластичности [3].

В настоящее время гибридные композиционные материалы пользуются наибольшей популярностью среди стоматологов и пациентов, так они являются наиболее эстетичными, надежными при постановке пломб и эксплуатации.

Возможность использования того или иного материала в качестве наполнителя для стоматологических пластмасс прежде всего определяется его химическим составом. И важнейшим требованием, предъявляемым к таким материалам, является их биосовместимость с живым организмом. Химический

состав определяет также реакционную способность поверхности, от которой зависят диспергируемость наполнителя и его адгезионное взаимодействие с полимерной матрицей [1,4,5].

Эстетичный вид стоматологических материалов зависит от степени прозрачности композитов. Оптически прозрачными являются композиции, в которых наполнитель имеет одно значение коэффициента преломления, равное коэффициенту преломления полимерной матрицы, при условии полной смачиваемости частиц наполнителя.

Проблемы, которые возникают при выборе оптимального соединения полимера и наполнителя с учетом не только их природы, формы и характера распределения частиц и объемного соотношения, но и взаимодействия их по границе распределения, чрезвычайно сложны и разнообразны. В связи с этим представляется актуальным решение проблемы выбора оптимального по форме и дисперсности наполнителя стоматологических пластмасс.

Целью работы являлось изучение зависимости физико-механических свойств композиционных стоматологических материалов от вида наполнителя, его дисперсности, формы частиц и степени наполнения полиметилметакрилата.

В качестве кремнеземистых наполнителей использовали порошки с различной формой частиц, полученные из этилсиликатных гелей в присутствии различных катализаторов гидролиза: обломочного типа (изометрическая форма частиц размером 2,5-5мкм, 1,5-2,5 мкм, 0,5-1,5мкм), сферические (40-50мкм), волокнистые (диаметр волокон 20мкм, 5-8мкм, 1,5-2,5мкм). Все типы наполнителей были рентгеноаморфны.

В зависимости от избранного способа получения порошка поверхность частиц характеризуется разной степенью активности, которая, в первую очередь, отражается на степени агрегирования порошка, его текучести и удобоукладываемости при смешении с полимером. Результаты исследования физико-механических свойств композиционных материалов приведены в таблице.

Значения физико-механических характеристик композитов заметно ниже, чем у чистого полимера. Это значит, что наполнители, полученные по золь-гель технологии, относятся к группе так называемых не усиливающих или инертных наполнителей. Повышение прочностных характеристик в таких случаях обеспечивается использованием специальных модификаторов, которые имеют на концах молекулы две функциональных группы, одна из которых реагирует с поверхностью частицы наполнителя, а другая – с полимерной матрицей, тем самым обеспечивая сцепление наполнителя с матрицей. В данных исследованиях в качестве модификаторов использовали ОКМ-2(БИС - метакрилоксиэтиленкарбонат - диэтиленгликоля) и ГМА (глицидилметакрилат).

Наличие модификатора на поверхности порошка-наполнителя при изучении влияния степени наполнения и дисперсности различных наполнителей на физико-механические свойства композитов не

принципиально, поэтому при выборе оптимального наполнителя использовали немодифицированные порошки.

Таблица 1  
Физико-механические свойства композиционных материалов

№	Тип наполнителя	Дисперсность, мкм	Степень наполнения, %	Свойства композитов			
				Уд.вяз-кость, кДж/м <sup>2</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Износостойкость, мм <sup>3</sup> /м
1	Обломки	2,5-5	30	4,82	44	245	0,52
			50	366	42	228	0,74
			70	4,26	37	221	0,68
		1,5-2,5	30	9,61	38	207	0,52
			50	6,35	35	207	0,73
			70	5,19	23	171	0,69
		0,5-1,5	30	6,54	31	230	0,60
			50	4,22	35	238	0,59
			70	4,77	24	208	0,82
2	Сферы	40-50	30	4,48	28	248	0,57
			50	4,50	22	193	0,74
			70	4,84	18	159	1,52
3	Волокна	20	12	7,77	43	-	-
		5-8	12	7,19	41	-	-
		1,5-2,5	12	8,33	42	-	-
4	Корундовое волокно	2-3	10	8,44	52	-	-
			20	6,67	53	-	-
			30	5,10	35	-	-

При увеличении степени наполнения композита порошком обломочного типа наиболее ощутимо снижается величина ударной вязкости. Эта закономерность просматривается для всех значений дисперсности наполнителей, однако более ярко она выражена в композитах на основе грубодисперсных наполнителей. Снижение ударной вязкости интенсивней в интервале 30-50% наполнения. При этом прочность при изгибе композитов меняется незначительно. Общая тенденция изменения прочности при сжатии согласуется с результатами измерения других прочностных характеристик. При увеличении степени наполнения композитов сферическими или волокнистыми наполнителями значения физико-механических характеристик также снижаются.

Чем крупнее частицы наполнителя, тем выше износостойкость, то есть выше абразивный эффект при использовании композита в качестве пломбировочного материала, что согласуется с результатами измерения износостойкости в зависимости от степени наполнения композита.

Составы и свойства композиционных материалов

Наполнитель	ЭТС/ вода	Термо- обрабо- тка, °С	Моди- фикатор	Свойства композитов		
				Прочность при згибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твер- дость по Бринеллю, МПа
обломки	65/35	800	ОКМ-2	101.0	5.0	133.0
обломки	75/25	800	ОКМ-2	120.1	5.8	139.0
обломки	80/20	800	ОКМ-2	125.4	4.1	95.0
обломки	80/20	1200	ОКМ-2	128.0	3.0	110.0
Модифици- рованный кварц	–	–	ОКМ-2	100.0	1.4	122.0
Белая сажа	–	–	ОКМ-2	113.0	3.2	110.5

Прочность при изгибе композита на основе волокнистого наполнителя практически не зависит от диаметра волокон. Анализируя результаты, приведенные в таблице 1, можно сделать вывод, что изменение диаметра волокна в пределах 0,5-20 мкм особого влияния не оказывает на величину прочности при изгибе композита. Величина ударной вязкости композитов, содержащих волокнистый наполнитель, также изменяется незначительно, но имеет тенденцию к снижению при увеличении диаметра волокна. По результатам петрографического анализа наполнитель с преобладающим диаметром волокон 5-8 мкм содержит 10-15% корольков. Снижение общего содержания волокон в матрице из-за присутствия корольков приводит к некоторому снижению значений ударной вязкости.

Сравнивая результаты испытаний образцов композиционных материалов, можно утверждать, что наиболее эффективными наполнителями полимерных матриц являются порошки обломочного и волокнистого типа. В таблице 1 приведены свойства композитов на основе поликристаллического корундового волокна промышленного производства (состав №4). Корундовое волокно характеризуется преобладающим диаметром 2-3 мкм, является более прочным по сравнению с волокнами, полученными нами. Прочность при изгибе выше у композитов на основе корундового волокна, однако, в связи с тем, что корундовые волокна хрупкие, ударная вязкость композита, который содержит такие волокна, ниже, чем у композитов на основе волокон, полученных по золь-гель технологии. Таким образом, наиболее эффективными наполнителями полимерным матриц можно считать порошки обломочного и волокнистого типа, полученные по золь-гель технологии.

Используя наполнители обломочного типа дисперсностью 0,5-1,5 мкм, повышали прочностные характеристики композита введением модифицирующих добавок, обеспечивающих сцепление зерен наполнителя с матрицей за счет образования ковалентных связей между функциональными группами модификатора, полимера и поверхностными силанольными группами наполнителя. Модификаторы вводили при кратковременном шаровом помоле наполнителя (до 30 минут) и закрепляли на поверхности частиц термообработкой в сушильном шкафу при 140 °С в течении 2 часов. Наполнитель вводили в полимерную матрицу в количестве 70 %. Испытание композиционных материалов проводили в условиях ООО научно-производственной фирмы «Кром Дентал» (г.Киев). Свойства композитов определяли согласно стандартным методикам и сравнивали со свойствами композитов на основе уже известных наполнителей – белой сажи и модифицированного кварца. Составы и свойства композитов приведены в таблице 3.2.

Как видно из таблицы 2, свойства разработанных композиционных материалов превышают значения физико-механических характеристик композитов без использования модификаторов примерно в 3 раза и несколько превышают значения свойств композитов на основе известных наполнителей.

Таким образом, в результате анализа полученных результатов исследований можно сделать следующие выводы: 1) наиболее подходящей формой частиц порошка-наполнителя полимерных матриц является неправильная (обломки) и волокнистая; 2) прочность композита тем выше, чем прочнее наполнитель; 3) увеличение степени наполнения композита снижает ее физико-механические свойства; 4) на величину ударной вязкости в большей степени влияет не дисперсность, а форма частиц наполнителя; 5) износостойкость композитов снижается с увеличением степени наполнения; 6) при использовании в качестве наполнителя волокон с "золь-гель" предысторией диаметр волокон в интервале 2-20 мкм практически не оказывает никакого влияния на свойства композита.

**Список литературы:** 1.Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров.–М.: Химия, 1989.–192с. 2.Уголева С. Композиционные пломбировочные материалы // Новое в стоматологии.–1995 (31).– № 1.–С.4-8. 3.Диккерсон В. Эстетическая и функциональная методика прямого пломбирования светополимеризующимися композитными материалами // Новое в стоматологии.–1996.–№ 2.– С.42-43. 4. Наполнители для полимерных композиций: Справочное пособие.–Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981.–736с. 5. Эдельман Л.И., Белимова Е.Н., Ходаков Г.С. Основные свойства и методы получения наполнителей строительных материалов. – М.: Мир, 1970.– 48с.

Поступила в редколлегию